

003507233

WPI Acc No: 1982-55213E/198227

Low reflection photomasks - with transparent substrate and tantalum or chromium mask layer with composite oxide and nitride layer

Patent Assignee: DAINIPPON INSATSU KK (NIPQ )

Inventor: KANEKI S; KIKUCHI Y; SASAKI Y

Number of Countries: 006 Number of Patents: 013

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 54736	A	19820630	EP 81109440	A	19811030	198227 B
JP 57104141	A	19820629	JP 80180409	A	19801222	198231
JP 57161856	A	19821005	JP 8147922	A	19810331	198245
JP 57161857	A	19821005	JP 8147923	A	19810331	198245
US 4363846	A	19821214				198301
US 4374912	A	19830222				198310
EP 54736	B	19850522				198521
DE 3170637	G	19850627				198527
JP 86046821	B	19861016	JP 80201762	A	19800000	198646
JP 87051460	B	19871030	JP 87201763	A	19870000	198747
JP 87051461	B	19871030				198747
JP 63052141	A	19880305				198815
JP 63052142	A	19880305				198815

Priority Applications (No Type Date): JP 8147923 A 19810331; JP 80180409 A 19801222; JP 8147922 A 19810331; JP 80201762 A 19800000; JP 87201763 A 19870000

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 54736 A E 18

Designated States (Regional): CH DE FR LI

EP 54736 B E

Designated States (Regional): CH DE FR LI

Designated States (Regional): CH; DE; FR; LI

Abstract (Basic): EP 54736 A

Photomask blank comprises a transparent substrate carrying a multilayer masking film consisting of a layer of a metal chosen from chromium and tantalum and a composite layer of the oxide and nitride of the metal laminated onto the metal layer.

Pref. when the metal layer is of Cr, the composite layer comprises chromium oxide and chromium nitride in an atomic ratio Cr:n:O of 1:0.1 to 0.3:0.8 to 1.4; and when the metal layer is of Ta, the composite layer comprises tantalum oxide and tantalum nitride in an atomic ratio Ta:N:O of 1:0.15 to 0.5:1.0 to 2.5. The composite layer is formed e.g. by sputtering or vacuum evapn. using as source a sintered prod. of mixed powders of oxide and nitride of the metal; or by reactive vacuum evapn. or reactive sputtering using the metal as source in an atmos. of an N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> gas mixt.

The composite layer is substantially equal in etching speed to the metal masking film and the photomask obtd. is free from image deterioration caused by protrusions such as visors, burrs, or fractures as observed in prior art using metal oxide films as low reflection layers, and also has excellent durability.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

## ⑫ 特許公報(B2)

昭61-46821

⑨ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和61年(1986)10月16日

G 03 F 1/00  
H 01 L 21/30

G C A

V-7204-2H  
Z-7376-5F

発明の数 1 (全4頁)

⑯ 発明の名称 フォトマスク及びフォトマスク基板

⑰ 特 願 昭55-180409

⑱ 公 開 昭57-104141

⑲ 出 願 昭55(1980)12月22日

⑳ 昭57(1982)6月29日

⑳ 発 明 者 金 木 暁 狭山市笹井213 狭山クリーンハイツ11-202  
㉑ 出 願 人 大日本印刷株式会社 東京都新宿区市谷加賀町1丁目12番地  
㉒ 代 理 人 弁理士 中村 純之助  
㉓ 審 査 官 石 井 良 和

## ㉔ 特許請求の範囲

1 透明基板上にクロムからなる薄膜層と、その上に積層された酸化クロム、窒化クロムの2種を主成分としてなる薄膜層とからなる多層遮光膜を設けてなることを特徴とするフォトマスク基板。

## 発明の詳細な説明

本発明は半導体素子、IC、LSI等の製造に用いられるフォトマスク及びフォトマスク基板に関する。

きわめて微細な回路画像等を精度よく、繰り返し、半導体等のウェハー上に焼き付けるための原版であるフォトマスクとしては、安価な高解像力乾板を用いるエマルジョンマスクの他、耐久性にすぐれたハードマスクとしてクロムマスク、片面低反射クロムマスク、両面低反射クロムマスク、シリコンマスク等がある。

一般に、高精度用としては、解像力にすぐれたハードマスクが用いられているが、この中で、単層のクロムマスクは表面反射率が高いため、マスク、ウェハー間で多重反射を生じ易く、これを防ぐために、表面に酸化クロムからなる反射防止層を設けた片面低反射クロムマスクが、さらに、オートマスクアライナーの作動のためには裏面にも反射防止層を設けた両面低反射クロムマスクが多層構造マスクとして実用されている。

ところで、この多層構造マスクは、上記のように、ウェハー上へのパターン焼付けに際して露光ラチチュードが広いこと、カスパー社タイプのオートアライナーを作動させうることなどの利用が

ある反面、それ自身、マスクとしての画像形成時に、単層型のクロムマスクに比較して、画像品質や耐久性にすぐれたものを作成し難いという欠点を有している。

この問題は、具体的には、その多層構造の遮光層を周知のフォトリソグラフィ・プロセスによりエッチングしてパターン化するに際して、クロム層とその上面もしくは下面に積層された酸化クロム層とのエッチング速度が異なることに起因するものである。通常の場合、酸化クロム層のエッチング速度がクロム層に比して数倍遅い。このため、2層構造の片面低反射クロムマスク及び3層構造両面低反射クロムマスクの場合、第1図にそれぞれa、bで示すように、最上部の酸化クロム層1より、その下層のクロム層2の方がエッチ速度が早い場合、クロム層2のアンダーカット量が大きくなり、両層間の断面形状に段差を生じ画像周囲に酸化クロム層からなるひさしを生じることになる。同時に、3は透明基板である。

一方、エッチング速度が膜の途中で大きく変化するため、膜全体が不均一にエッチングされ易くなり、このため、画像のシャープさが損われ、例えば、第2図に示すように、平面画像4にびりつきや虫くい状のエッジを生じ易い。また、パターン周囲にひさしを生じることが大きな問題である理由は、このひさしが厚さ数百Åの膜としてパターンエッジにつき出ているため非常にもろく、かけ易いことにある。実際には、マスク製造時あるいは使用時の各種洗浄プロセス、転写時のレジス

ト面との密着剝離時にかけを生じ、画像周囲に不連続なびりつきや虫くい状のエッジを生じさせることになる。

上記の現象は本来の高精度転写の用途に反するものであり、とくに、超LSI等高度な半導体デバイスの製造に用いることは困難である。一方、マスクパターン周囲にひさしを生じさせることは、微視的には画像エッジの光学的濃度勾配がゆるやかになることも意味し、転写時の寸法値が露光条件の影響を受け易く、精度が低下する原因ともなる。

これらの問題を解決するために通常行なわれている方法はクロム膜、酸化クロム膜の各膜の成膜方法を根本的に異なる方法とすることであり、例えば、下層のクロム膜をスパッタリング法で形成し、上層の酸化クロム膜を真空蒸着で形成するという方法である。これはスパッタリング法で形成された酸化クロム膜に比し、真空蒸着で得られる酸化クロム層の方がエッチング速度が早く、スパッタリング法によるクロム膜のエッチング速度に近いためである。このエッチング速度に差が生じる理由は不明であるが、一般に、スパッタリング膜の方が膜が緻密であるのに対し、蒸着膜は疎であり、かつ、酸化度の低い膜が得やすいことによると思われる。

この方法によらず、通常スパッタリング法のみ、又は、蒸着法のみで、クロム層と酸化クロム層を積層すると、前述のように相対的に酸化クロム層の方がクロム層よりエッチング速度が遅いため、ひさしやびりつきを発生させることになる。上述のスパッタリング法と真空蒸着法の組合せによる重大な欠点は、第1に、スパッタリング膜を成膜後、一たん真空外に取り出してから、再度、真空蒸着装置中で蒸着膜の積層を行なうという工程のために著しく生産性が悪い点である。さらに品質面でも、大気へ一度さらされたクロム膜上に再度酸化膜形成を行なうことから、酸化膜の膜特性の再現性が悪くなること、下層のクロム膜を形成後、装置の真空を大気圧に戻す際にゴミを吸い込み、クロム膜に付着させる確率が高く、上層の酸化クロム膜にピンホールを生じ易いこと、また、このため途中で洗浄工程を入れると、工程が増加すると共に洗浄に伴う品質の不安定要素が増すことなどの問題がある。

当然、スパッタリング、真空蒸着等それぞれに

よる成膜条件を変化させることで、ある程度膜の密度や酸化度を変化させ、それによつてある程度膜のエッチング速度を変えることも可能であるが、その範囲はごく狭いものであり、また、著しい条件の変化は、膜強度、耐薬品性等のフォトマスクとしての基本的な特性を損うこととなるか、あるいは生産性を著しく低下させることになる。例えば、酸化クロム膜の形成をスパッタリング法で行なう場合に、雰囲気中の酸素分圧をコントロールして酸化度の低い酸化クロム膜を形成すれば、エッチング速度もよりクロム膜に近いものが得られる。しかし、この中間酸化状態の膜の形成はスパッタリング条件の制御が非常に困難であり、再現性に乏しい。また、酸化度が低すぎると屈折率が高くなり、本来の反射防止の効果も損われてしまう。上記中間酸化状態の膜の形成は反応性蒸着の場合はさらに制御が困難である。

本発明者は、以上のような従来技術における問題点を解決するため、反射防止層としての酸化クロム膜に代わり、従来のクロムマスク特性を損わない材料を種々検討、研究した結果、窒化クロム、酸化クロムの混合組成膜を反射防止層としてクロム膜上に積層すれば、上記の問題点を解決することができ、著しく優れた特性と高い生産性のマスクが得られることを見出し、本発明に到達したものである。

その理由は窒化クロム膜が酸化クロム膜とは逆にエッチング速度がクロム膜に対して早いためであり、酸化クロムと窒化クロムの組成比を適当に変化させることによつて、かなり広い範囲にエッチング速度を制御することが可能となることによるものである。

この酸化クロムと窒化クロムの混合組成膜は、耐薬品性、光学特性共に従来用いられている酸化クロム膜とほとんど同一であり、かつ、前記のような問題点がなく、耐久性にすぐれた高精度の画像を実現することができる。

このように本発明のフォトマスク基板は、遮光層としてのクロム膜からなる層に、反射防止層としての酸化クロムと窒化クロムの混合組成膜が積層された構造を有することを特徴とするものである。

また、本発明のフォトマスクは透明基板上の上記積層膜がパターン化されて設けられていること

を特徴とする。

以下、本発明をさらに具体的に説明する。

第3図aは、本発明による片面低反射クロムマスクの断面構造を示す概略図である。表面平滑なソーダライムガラス、ボロシリケートガラス、石英ガラス、サファイア等からなる透明基板6上に遮光層7として、通常、膜厚500~1000Åの酸化クロム膜を設け、その上に反射防止層として、通常、膜厚200~400Åの酸化クロムと窒化クロムの混合組成膜を設け、この積層膜をパターン化したものである。

第3図bは、本発明による両面低反射クロムマスクの断面構造を示す概略図である。上記と同様な透明基板6上にまず、通常、膜厚300~400Åの酸化クロムと窒化クロムの混合組成膜8を設け、ついで、その上に膜厚400~1000Åのクロム膜7を設け、さらに、その上に再度、同じ膜厚の酸化クロムと窒化クロムの混合組成膜8を設け、この積層膜をパターン化したものである。

混合組成膜の組成比は膜の作成条件にもよるが、同膜を $\text{Cr}_x\text{N}_y\text{O}_z$ と表現した場合、通常、 $x=1$ 、 $y=0.1\sim0.3$ 、 $z=0.8\sim1.4$ の範囲が適当である。実際には、膜の作成装置、作成条件に合わせて各膜のエッチング速度を一致させる最適 $x$ 、 $y$ 、 $z$ の値を選択する必要がある。上記膜の作成方法は、 $\text{Cr}_x\text{N}_y\text{O}_z$ の組成のターゲットを用いるスパッタリング法、 $\text{N}_2$ ガス、 $\text{O}_2$ ガス雰囲気を用いる反応性スパッタリング法、 $\text{Cr}_x\text{N}_y\text{O}_z$ 試料を用いた真空蒸着法、 $\text{N}_2$ ガス、 $\text{O}_2$ ガス雰囲気を用いた反応性蒸着法等を適用することが可能であり、それぞれ最適の $x$ 、 $y$ 、 $z$ 値を選択することによって、同一方法で、一度も大気中に取り出すことなく、多種マスクブランクの作製が可能となる。

パターン作製方法は通常の写真リソグラフィもしくは電子ビームリソグラフィと同一処理であり、前者の方法では、過塩素酸の硝酸第二セリウムアンモニウム系、その他の一般的なクロムエッチング液でエッチングを行えば、前述のようなひさしやびりつき、かけ等を生じることがなく、耐久性にすぐれた、シャープな高精度マスクを得ることができる。さらに得られたマスクは超音波洗浄や回転ブラシによるスクラバー洗浄、高圧水洗浄を施しても、画像品質に何の変化もなく、また、ウェハーへの転写を繰り返しても画像エッジ

の損傷はみられない。

以下に本発明を実施例により詳細に説明する。

#### 実施例 1

表面を十分に平滑に研磨されたソーダライムガラス基板上にアルゴンガスとクロムターゲットを用いた不活性スパッタリング法によりクロム層をまず厚さ500Åに成膜し、ついで、同じアルゴンガスと酸化クロム、窒化クロム混合組成ターゲットを用いて、酸化クロム、窒化クロム混合組成膜を厚さ300Åにスパッタリングによって積層し、片面低反射クロムマスクブランクを得た。

第1層クロム膜の成膜時のガス圧は $1 \times 10^{-2}$ Torr、基板-ターゲット間距離は5cm、スパッタリング速度は100Å/minであつた。

また、第2層混合組成膜の成膜時のガス圧は同じく $1 \times 10^{-2}$ Torr、基板-ターゲット間距離は5cm、ターゲット組成は $\text{Cr}_x\text{N}_y\text{O}_z$ で $x:y:z=1:0.3:1.3$ 、スパッタリング速度は40Å/minであつた。

得られたマスクブランクを周知のフォトリソグラフィ・プロセスにより製版し、最小線幅1.0μmからなる非常にシャープな画像を得た。フォトリソグラフィ・プロセスに用いたフォトリソレジストはAZ-1350（シツプレー社製）で、膜厚は0.5μmであり、クロム膜、混合組成膜のエッチング液は、

$(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ ：硝酸第二セリウムアンモニウム 165g

$\text{HClO}_4$ ：過塩素酸 43cc

$\text{H}_2\text{O}$ ：脱イオン水 1000cc

からなる液で、液温は20°Cとし、エッチング時間は40秒であつた。

このようにして得られたフォトマスクをウルトラテック社製プレートクリーナーにより高圧水洗浄を行なつたが、画像品質に何らの変化もみられなかつた。このときの水圧は2000psi、洗浄時間は2分であつた。

#### 実施例 2

表面を十分に研磨された石英ガラス基板上にアルゴンガスと酸化クロム、窒化クロム混合組成ターゲットを用いた不活性スパッタリング法により酸化クロム、窒化クロム混合組成膜をまず厚さ400Åに設ける。ついで、アルゴンガスとクロムターゲットを用いた不活性スパッタリング法によ

7

りクロム膜を厚さ500Åに積層し、さらに、その上に第1層と同一の方法により酸化クロム、窒化クロム混合組成膜を厚さ300Å設け、両面低反射クロムマスクブラックを得た。

第1層、第3層の混合組成膜の成膜時のアルゴンガス圧は $2 \times 10^{-2}$ Torr、基板-ターゲット間距離は5 cm、スパッタリング速度は70 Å/min、ターゲットの組成は $\text{Cr}_x\text{N}_y\text{O}_z$ として $x:y:z = 1:0.2:1.2$ であつた。

また、第2層Cr膜の成膜時のアルゴンガス圧は $8 \times 10^{-2}$ Torr、基板-ターゲット間距離は5 cm、スパッタリング速度は120 Å/minであつた。

このようにして得られたマスクブランクの表面反射率は、Hg-g線で5%、裏面反射率はHg-e線で10%であつた。

ついで、実施例1と同様の製版法により、最小線幅0.8 μmからなる非常にシャープな画像を有

8

するフォトマスクが得られた。このフォトマスクは300Wの超音波水洗を10分間、さらに、実施例1と同様な高圧水洗プロセスを施したが、画像品質に何の異常もみられず、ウェハー上に繰返し、高精度な画像を転写することができた。

以上説明したところから明らかなように、本発明によれば、従来のものに比べ、耐久性にすぐれ、高精度な画像形成が可能なフォトマスクを得ることができる。

#### 10 図面の簡単な説明

第1図は従来の多層構造フォトマスクの部分断面概略図、第2図は従来の多層構造フォトマスクの画像エッジの形成を示す平面図、第3図は本発明の多層構造フォトマスクの部分断面概略図であ

6…透明基板、7…クロム膜、8…酸化クロム膜。

図 1

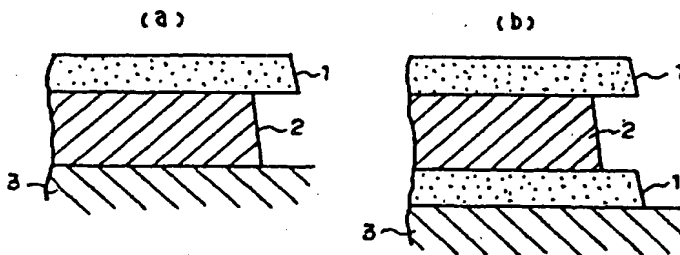


図 2

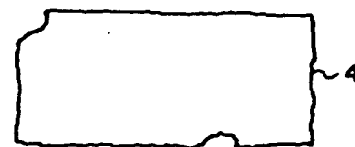
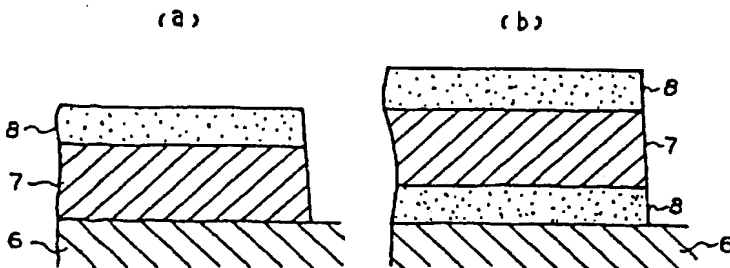


図 3



## 特許法第64条及び特許法第17条の3の規定による補正の掲載

昭和55年特許願第180409号(特公昭61-46821号、昭61.10.16発行の特許公報6(2)-54〔440〕号掲載)については特許法第64条及び特許法第17条の3の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 F 1/00  
H 01 L 21/30

特許第1565243号  
識別記号 庁内整理番号  
G C A 7428-2H  
7376-5F

### 記

- 1 「発明の名称」の項を「フォトマスク基板」と補正する。
- 2 「特許請求の範囲」の項を「1 透明基板上にクロムからなる薄膜層と、その上に積層された酸化クロム、窒化クロムの2種を主成分としてなる薄膜層とからなる多層遮光膜を設けてなり、かつ、前記クロムからなる薄膜層の化学的エッチング速度と、前記酸化クロム、窒化クロムの2種を主成分としてなる薄膜層の化学的エッチング速度とが同じになるように、該酸化クロム、窒化クロムの2種を主成分としてなる薄膜層の組成を一般式

$Cr_x N_y O_z$

[式中x, y, Zは原子比を示し、x=1、

y=0.1~0.3、z=0.8~1.4を表す。]

で示される組成範囲として、

前記酸化クロムと窒化クロムとを配合することによつて、パターンエッチングした際に前記クロムからなる薄膜層と、前記酸化クロム、窒化クロムの2種を主成分としてなる薄膜層との両エッチング端面の断面形状に段差もしくはひさしが実質的に生じないことを特徴とするフォトマスク基板。」と補正する。

## 特許法第17条の3の規定による補正の掲載

昭和53年特許願第142253号(特公昭58-24783号、昭58.5.23発行の特許公報6(2)-26〔206〕号掲載)については特許法第17条の3の規定による補正があつたので下記のとおり掲載する。

Int. Cl.<sup>3</sup>  
G 03 G 13/04  
15/04

特許第1565534号  
識別記号 庁内整理番号  
113 8607-2H  
8607-2H

### 記

- 1 「特許請求の範囲」の項を「1 光源又は原稿台の往復運動により複写原稿をランダムリターン方式で走査し、かつ複写原稿の走査に要する時間より長い帯電時間及び露光時間に対応する原稿走査終了後、光源又は原稿台の復帰と前記光源の消灯とを個別的に指示する複写機において、前記原稿走査終了後、前記光源又は原稿台を該光源又は原稿台の復帰が指示されかつ前記光源が消灯するまで前記原稿走査終了位置で一時停止させ、光源又は原稿台の復帰が指示されかつ前記光源の消灯後走査の始点までの復帰動作を開始させることを特徴とする複写機の走査方法。」と補正する。

- 2 「発明の詳細な説明」の項を「この発明は、光源又は原稿台の往復運動により原稿の走査を行なう複写機の走査方法に関する。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**